

WATER AND OIL REPELLENT**Publication number:** JP63090588**Publication date:** 1988-04-21**Inventor:** OMORI AKIRA; INUKAI HIROSHI**Applicant:** DAIKIN IND LTD**Classification:**

- international: C08F220/22; C08F20/10; C08F20/22; C08F20/26;
C08F20/38; C08F220/02; C08F220/28; C08F220/38;
C09K3/18; D06M15/277; C08F220/00; C08F20/00;
C09K3/18; D06M15/21; (IPC1-7): C08F220/22;
C09K3/18

- european:**Application number:** JP19860238535 19861006**Priority number(s):** JP19860238535 19861006

Report a data error here

Abstract of JP63090588

PURPOSE: To obtain a water and oil repellent consisting of a polymer constituted of an acrylate having fluorine, etc., at the alpha-position and acrylate or methacrylate having fluorine-containing groups, e.g. fluoroalkyl, etc., and capable of giving films having improved strength as well as adhesive property.

CONSTITUTION: A water and oil repellent obtained by polymerizing (A) 10-90wt% monomer expressed by formula I [$X_{<1>}$ is F, Cl or $-CFY_{<1>}Y_{<2>}$ ($Y_{<1>}$ and $Y_{<2>}$ are H or F); R is 1-20C alkyl, alicyclic group, etc.] with (B) 10-80wt% monomer expressed by formula II [$X_{<2>}$ is H or methyl; Z is 1-3C alkylene, $-CH_2CH_2N(R)SO_2-$ (R is 1-4C alkyl, etc.), etc.; Rf is 3-21C fluoroalkyl (as necessary, containing 1-10 O atoms in the C chain) and (C) 0-50wt% other copolymerizable ethylenically unsaturated monomers, e.g. glycidyl methacrylate, etc., preferably at 30-100 deg.C, normally dissolving the resultant polymer in chloroform, etc., and diluting the obtained solution with tetrachloroethylene, etc.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-90588

⑬ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和63年(1988)4月21日
C 09 K 3/18 1 0 3 6958-4H
1 0 2 6958-4H
// C 08 F 220/22 MMT 8620-4J
1 0 1
審査請求 有 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 撥水撥油剤

⑯ 特 願 昭61-238535

⑰ 出 願 昭61(1986)10月6日

⑱ 発 明 者 大 森 晃 大阪府茨木市山手台3丁目16-22
⑲ 発 明 者 犬 飼 宏 大阪府摂津市昭和園8-11-710
⑳ 出 願 人 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル

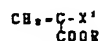
明 細 書

1. 発明の名称

撥水撥油剤

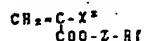
2. 特許請求の範囲

1. 式:



(式中、X¹はフッ素原子、塩素原子または-CF₂Y²基(但し、Y¹およびY²は同一または相異なり水素原子またはフッ素原子である。)、Rは炭素数1~20のアルキル基、脂環式基、芳香族基またはアルアルキル基を示す。)

で表わされる単量体10~90重量%、式:



(式中、X²は水素原子またはメチル基、Zは炭素原子数1~3のアルキレン基、-CH₂CH₂N(R)SO₃-基(但し、Rは炭素原子数1~4のアルキル基である。))または-CH₂CH(OW)CH₂-基(但し、Wは水素原子またはア

セチル基である。)、R₁は炭素原子数3~21のフルオロアルキル基(但し、炭素原子個中に1~10の酸素原子を含むことがある。)を示す。)

で表わされる単量体10~80重量%、およびその他の共重合可能なエチレン性不飽和単量体0~50重量%(但し、単量体の合計は100重量%である。)より構成される含フッ素重合体からなる撥水撥油剤。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、含フッ素撥水撥油剤に関する。

(従来の技術)

フルオロアルキルメタアクリレート重合体等の含フッ素重合体が撥水撥油剤として使用できることは公知である(例えば、特公昭47-40467号公報参照)。

しかし、従来公知の撥水撥油性を有する重合体は、被処理物品に対してもなじみが悪くまた膜強度も小さいため、少し擦ったりすると簡単に剥が

れてしまうという問題を有している。

(発明の目的)

本発明者らは、種々のアクリレート重合体を作り、その造膜性、被処理物品に対する接着性、膜強度等を調べたところ、特定のアクリレート構成成分とする重合体がこれら性質に優れていることを見出し、本発明に達したものである。

本発明の目的は、均一かつ強靱で、被処理物品に対する接着性が良好な皮膜を形成することができ、含フッ素撥水剤油剤を提供することである。

(発明の構成)

本発明は、式：



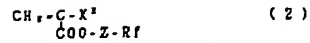
(式中、 X^1 はフッ素原子、塩素原子または $-\text{CFY}^1$ 基〔但し、 Y^1 および Y^2 は同一または相異なる水素原子またはフッ素原子である。〕、 R は炭素数1~20のアルキル基、脂環式基、芳香族基またはアルキル基を示す。)

で表わされる単量体10~90重量%、式：

5~2.0のものが好ましい。分子量が小さすぎると被処理物品より剥がれやすく、膜強度も小さい。大きすぎるととろみ等が生じ、被処理物品に塗布し難くなる。

前記単量体(1)に含有される R 基は、特に制限を受けるものではなく、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、ステアシル基等のアルキル基、2-クロロエチル基等のハロゲン(但し、フッ素原子を除く。)化アルキル基、シクロヘキシル基、ボルニル基、アダマンチル基等のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の芳香族基、トリメチルシリル基、トリメチルシリルプロピル基等の含シリル基、ジメチルフォスフェートエチル基等の含燐基、アリル基等の不飽和結合を有する基、シアノエチル基、グリシジル基等の官能基を有する基、ジメチルアミノエチル基等のジアルキルアミノ基を有する基、テトラヒドロフルフリル基等のエーテル基を有する基等である。

前記単量体(2)に含有される Rf 基は、重合体の撥水撥油性の上から、好ましくは炭素原子数の

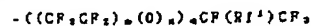


(式中、 X^2 は水素原子またはメチル基、 Z は炭素原子数1~3のアルキレン基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{H}(\text{R}')\text{SO}_2$ -基(但し、 R' は炭素原子数1~4のアルキル基である。))または $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ -基(但し、 H は水素原子またはアセチル基である。)、 Rf は炭素原子数3~21のフルオロアルキル基〔但し、炭素原子鎖中に1~10の酸素原子を含むことがある。〕を示す。)

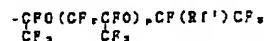
で表わされる単量体10~80重量%、およびその他の共重合可能なエチレン性不飽和単量体0~50重量%〔但し、単量体の合計は100重量%である。〕より構成される含フッ素重合体からなる撥水撥油剤である。

前記含フッ素重合体の数平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる)は、1万~400万の範囲、固有粘度 $[\eta]$ (溶媒：メタキシレンヘキサフルオライド、メチルエチルケトン、クロロホルム、1,1,1-トリクロロエタン等、温度：35℃)でいうと、0.25~3.0の範囲で、0.

二倍以上のフッ素原子を含むもので、より好ましくは式：



(式中、 m は1~5の整数、 n は0または1、 q は1~5の整数、 Rf' はフッ素原子またはトリフルオロメチル基を示す。)、式：



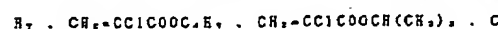
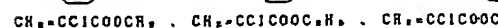
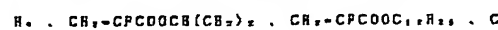
(式中、 p は0または1~5の整数、 Rf' は前記と同じ。))または式：






(式中、 Ph はフェニレン基、 Rf'' は炭素原子数5~15のパーフルオロアルキル基を示す。)




で表わされる基である。

前記単量体(1)の具体例として、 $\text{CH}_2=\text{CFCOOCH}_3$ 、



$H_2=CCICOOCH_2CH_3$ 、 $CH_2=CCICOOCH_2CH_3$ 、 $CH_2=CCICOO$
 COO , $CH_2=CCICOO$ , $CH_2=CCICOOCH_2$
, $CH_2=CCICOOCH_2CH_2OH$ 、 $CH_2=CCICOOCH_2$
 $CH=CH_2$ 、 $CH_2=CCICOOCH_2Si(CH_3)_3$ 、 $CH_2=CPCOOCH_2$
 $CH_2OP(=O)(OCH_3)_2$ 、 $CH_2=CCICOOCH_2CH_2CN$ 、 $CH_2=$
 $CPCOOCH_2CH=CH_2$ 等を挙げることができる。

前記単量体(2)の具体例として、 $CH_2=CHCOOCH_2$
 $CH_2C_6F_{13}$ 、 $CH_2=CHCOOCH_2C_6F_{13}$ 、 $CH_2=C(CH_3)COOCH_2$
 $C_6F_{13}CF(CF_3)_2$ 、 $CH_2=CHCOOCH_2CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)$
 OCF_2CF_3 、 $CH_2=C(CH_3)COOCH_2CF(CF_3)OCF_2CF_3$ 、 $CH_2=$
 $CHCOOCH_2CH_2N(CH_3)SO_2C_6F_{13}$ 、 $CH_2=C(CH_3)COOCH_2$
 $CH(OH)CH_2C_6F_{13}$ 、 $CH_2=CHCOOCH_2CH_2C_6F_{13}$ 、 $CH_2=CH$
 $COOCH_2CF(CF_3)OCF_2CF_3$ 、 $CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH_2C_6F_{13}$
 等を挙げることができる。

前記その他の共重合可能なエチレン性不飽和単
 量体は特に制限されるものではないが、好ましい
 例として炭化水素系の、 $CH_2=CH_2$ 、 $CH_2=CH$ ,
 $CH_2=CHCH_3$ 、 $CH_2=CHCOOCH_3$ 、 $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$ 、
 $CH_2=CHCOO$ , $CH_2=C(CH_3)COO$ ,
 $CH_2=C(CH_3)COOC_2H_5$ 、 $CH_2=CHCOOC_2H_5$ 、 $CH_2=$

メチルイソブチルケトン、アセトン、トルエン、
 キシレン等の炭化水素系溶媒等を挙げることがで
 ける。溶液重合で調製した重合体は、溶媒から分
 離・乾燥後改めて溶媒にして使用することができ
 る他、重合終了後溶媒を単に希釈して使用するこ
 ともできる。


塊状重合で調製した重合体は、乾燥後溶媒にし
 て使用することができる。

溶液重合および塊状重合で使用することができ
 る重合開始剤としては、例えばアゾビスイソブチ
 ロニトリル等のアゾ系化合物、ベンゾイルパーオ
 キサイド等のパーオキサイド系化合物等を挙げる
 ことができる。

溶液重合および塊状重合では、連鎖移動剤とし
 て、ラウリルメルカプタン、チオフェノール等の
 メルカプタン類を使用することができる。

重合温度は、前記いずれの方法でも、30~100
 °Cが好ましい。

溶液重合または塊状重合で調製した含フッ素重
 合体は、通常含フッ素重合体をよく溶解するこ

$CHCOO$  やビニル基、ヒドロキシル基、カル
 ボキシル基、グリシジル基、ジアルキルアミノ基、
 トリアルコキシシリル基等の官能基を有するアク
 リレートおよびメタクリレート等を挙げることが
 できる。

前記単量体(1)を10~90重量%含有する含フッ
 素重合体、特に前記I'がフッ素原子または塩素原
 子の重合体からなる薄膜は、強靱で良好な可塑性
 を有し、被処理物品に対する接着性がよい。

前記単量体(2)を10~80重量%含有する含フッ
 素重合体からなる薄膜は、撥水・撥油性がよい。
 前記その他の共重合可能なエチレン性不飽和単量
 体は、薄膜に硬度等を与える効果を有する。

本発明の撥水・撥油剤に係わる含フッ素重合体は、
 ラジカル重合(溶液、塊状、乳化等)またはアニ
 オン重合で製造することができる。

溶液重合で使用することができる溶媒の例とし
 ては、メタキシレンヘキサフルオライド、トリク
 ロロトリフルオロエタン等のフッ素系溶媒、1,1,
 1-トリクロロエタン等の塩素系溶媒、酢酸エチル、

とができる溶解溶媒に溶解した後、溶解含フッ素
 重合体を析出させない程度の溶解能を有する希釈
 溶媒で希釈し、被処理物品に適用する。適用方法
 は、通常の撥水・撥油剤と同様、ディップ、はけ塗
 り、スプレー法等である。温度は、はけ塗り法で
 は0.1~30重量%、スプレー法では0.05~2重量
 %程度が好ましい。物品に塗布した後は室温~15
 0°Cで乾燥する。

溶解溶媒の例としては、メタキシレンヘキサフル
 オライド、トリクロロトリフルオロエタン等の
 フッ素系溶媒、クロロホルム、トリクロロエタン
 等の塩素系溶媒等を挙げることができる。希釈溶
 媒の例としては、テトラクロロエチレン、トリク
 ロロエチレン等の塩素系溶媒、アセトン等のケト
 ン系溶媒、酢酸エチル等のエステル系溶媒、トル
 エン等の芳香族系溶媒、n-ペンタン等の飽和脂肪
 族系溶媒等を挙げることができる。溶解溶媒を希
 釈溶媒として使用することもできる。

乳化重合で使用する乳化剤としては、ノニオン
 系の化合物が好ましい。カチオン系の乳化剤も使

用可能である。

乳化重合で使用する事ができる重合開始剤としては、水溶性の化合物が好ましく、例えばアゾビスイソプロクロアミジン塩酸塩等のアゾ系化合物、コハク酸パーオキシド等のパーオキシド系化合物等を挙げることができる。

重合温度は、30～100℃が好ましい。

乳化重合で調製した含フッ素共重合体は、水性タイプの防水撥油剤として使用することができる。乳化剤は、通常の場合除かなくてもよい。水性タイプの防水撥油剤は、前記方法と同じ方法で適用することができる。水性タイプの防水撥油剤は、水を含んでいるので、乾燥する時は100～150℃に加熱するのが好ましい。

本発明の防水撥油剤は、耐摩擦性の要求される用途、例えばテント、シートカバー、傘、レインコート、靴、帽子、靴、ジャケット、ジャンパー、エプロン、ブレザー、スラックス、スカート、着物、カーペット、ソファー、カーテン等の各種固体物質に防水撥油性を付与するための処理に使用

することができる。

(以下余白、次頁に続く)

【実施例】

実施例1

200ccのガラス製アンブルに式： $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{COOC}_6\text{H}_5$ で表わされる単量体30g、式： $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_5$ 20g、グリシシルメタクリレート2g及びアゾビスイソプロクロニトリル0.3gを入れ、メタノール/ドライアイスを使用して凍結脱気・窒素バージを三回繰り返した後密封し、50℃の恒温槽に24時間浸漬した。

その後、反応混合物を100gのクロロホルムに溶解し、2ℓの石油エーテル中にあけた。沈澱物を乾燥し、48gの含フッ素共重合体を得た。クロロホルムを溶媒とし、35℃で測定した〔 η 〕は、1.06であった。元素分析の結果は、炭素37.4%、塩素17%およびフッ素23.3%で、前記単量体のほぼ全量が重合していることがわかった。

得られた重合体を5重量%になるようにクロロホルム（溶解溶媒）に溶解した後、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン（希釈溶媒）でさらに0.5重量%になるまで希釈した。

前記希釈液を厚さ3mmのポリウレタン被覆不織布からなる合成皮革（デュボン社製コルファム）上に刷毛で塗布した後80℃で30分間加熱し、接着性試験試料を作成した。

該試料の作成直後と10,000回120°屈伸操作を行った後の水およびn-ヘキサデカンの接触角を測定した。結果を第2表に示す。

実施例2～5および比較例1


単量体、溶解溶媒および希釈溶媒として第1表に示すものを使用し、実施例1と同様の操作で接着性試験試料を作成した。試験結果を第2表に示す。

第 1 表

	単量体と組成比 (質量)	(η)	溶解溶媒	懸液溶媒
実施例 2	α C15/17 PMA/GMA=50/45/5	1.0	m-XHP	CH_2CCl_2
実施例 3	α C1CH/1 9PA/GMA=30/66/4	0.98	CHCl_3	CCl_4 、 P-CCl_4
実施例 4	α FS/17P MA/GMA=45/50/5	0.89	m-XHP	CH_2CCl_2
実施例 5	α C15/17 PA/GMA=70/25/5	1.31	m-XHP	CH_2CCl_2
比較例 1	19PMA/MA /GMA-65/ 30/5	0.68	m-XHP	CH_2CCl_2

第 1 表において、m-XHP はメタキシレンヘキサフルオライドを示し、単量体を示す各略号は、次の単量体を意味する。以下、同意義。

α C15 : $\text{CH}_2=\text{CClCOC}_6\text{H}_5$

α C1CH : $\text{CH}_2=\text{CClCOC}$ 

α FS : $\text{CH}_2=\text{CFCOC}_6\text{H}_5$

17PMA : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COCOC}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{F}_5$

素を除いた。65℃の恒温槽に入れ、温度が一定になったところでアゾビスイソブチロアミジン塩酸塩 1.6 g を溶解した水 0.1 g を滴下し、重合を開始した。

4 時間後、固形分 12.2 重量% のディスパージョンを得た。一部をサンプリングして単量体重量組成比と (η) を求めたところ、組成比はブチル- α -クロロアクリレート/17PMA/EGMA=49.9/49.8/0.3 (元素分析：炭素 41.7%、塩素 10.9% およびフッ素 30.2%) で、(η) は 0.50 であった。

前記得られたディスパージョンをベッドニング槽中で 0.5 重量% になるように水で希釈した。ポリエステル型布をベッドニング浴に浸漬し、絞って水を切った後、80℃で 3 分間乾燥し、150℃で 3 分間熱処理して試験試料を作成した。

この試料について、JIS L 1008 の防水性試験と AATCC 118-1966T の拒油性試験を行ったところ、各々 100 と No. 4 の結果を得た。

同じ試料を家庭用電気洗濯機を使用し、浴比

19PA : $\text{CH}_2=\text{CHCOCOC}_6\text{H}_5\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CF}(\text{CF}_3)_2$

17PA : $\text{CH}_2=\text{CHCOCOC}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_5$

19PMA : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COCOC}_6\text{H}_5\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CF}(\text{CF}_3)_2$

α C1Me : $\text{CH}_2=\text{CClCOCOC}_6\text{H}_5$

第 2 表

	接触角 (°) 作成直後/屈伸操作後	
	水	n-ヘキサデカン
実施例 1	117/102	75/51
" 2	119/105	68/49
" 3	120/99	78/45
" 4	115/100	79/55
" 5	112/98	65/44
比較例 1	106/71	69/19

実施例 6

攪拌機、温度計、還流器および滴下ロートを備えた 3 l の四つ口フラスコに水 1.9 g、アセトン 400 g、ブチル- α -クロロアクリレート 150 g、17PMA 150 g、EGMA 1 g および乳化剤 (日本油脂製 K220) 40 g を入れ、系内に素素を吹き込み酸

1 : 50、洗剤 ザブ、温度 40℃ の条件で洗濯した後、風乾し、140℃ のアイロンをかけるかけ、再び前記両試験を行ったところ、各々 90 と No. 3 の結果を得た。

比較例 2

単量体を 17PA 300 g、メチルメタクリレート 19 g および式 : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COC}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{COC}(\text{CH}_2)_m$ - CH_2 で表わされる単量体 1 g に変更した他は、実施例 6 と同様の条件で重合および試験試料の作成を行った。重合体の (η) は、0.38 であった。

実施例 6 と同様の条件で洗濯前後の拒水性試験と拒油性試験を行ったところ、拒水性は 100 から 70 へ、拒油性は No. 3 から No. 0 へ低下していた。

実施例 7

実施例 3 で使用した含フッ素共重合体と同じものの 1 g を 5 重量% になるように m-XHP に溶解し、直径 9 cm のシャーレ上にキャストし、乾燥した。厚み 100 μm のシートを得た。

このシートの破断強度および伸びをオートグラフ (島津製作所製) を使用して測定したところ、

それぞれ 0.76 kgf/mm^2 および 320% であった。

比較例 3

比較例 1 で使用した重合体を実施例 1 で使用した含フッ素共重合体にかえて使用した他は、実施例 7 と同様の手順で破断強度および伸びを測定した。 0.26 kgf/mm^2 および 450% であった。

(発明の効果)

本発明の撥水撥油剤は、 α 位にフッ素原子、塩素原子またはフッ素原子含有基を有するアクリレート、およびフルオロアルキル等の含フッ素原子基を有するアクリレートまたはメタクリレートを構成成分とする重合体からなるものであるので、膜強度や被処理物品に対する接着性等が従来の撥水撥油剤に比べて優れており、洗濯等に対して耐久性を有している。

以上

特許出願人 ダイキン工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.